



特 許 願 (41) 発明者なし

昭和 49 年 6 月 7 日

特許庁長官殿

- 発明の名称
分子線エビタキシャル結晶成長法
- 発明者
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏 名 松 下 正 治
(ほか1名)
- 特許出願人
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
名 称 (582) 松下電器産業株式会社
代 表 者 松 下 正 治
- 代 理 人 〒 571
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男
(ほか1名)
(連絡先 電話 0453-3111 特許分室)
- 添付書類の目録
(1) 明 細 書
(2) 図 面
(3) 委 任 状
(4) 願 書 副 本

明 細 書

1. 発明の名称

分子線エビタキシャル結晶成長法

2. 特許請求の範囲

Ⅲ-V族化合物半導体混晶のエビタキシャル結晶成長において、前記化合物半導体の混晶構成元素の分子線を真空中で予め一定加熱された結晶性基板面上に照射せしめるとともに、前記基板面の指定位置に電子線を照射しエビタキシャル成長条件をかえることにより、前記電子線の照射部と非照射部における上記混晶の組成を変化させることを特徴とする分子線エビタキシャル結晶成長法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はⅢ-V族化合物半導体混晶のエビタキシャル結晶成長に於て、前記混晶構成元素の分子線を真空中で予め一定加熱された結晶性基板面に照射せしめるとともに、前記基板面上の指定位置に電子線を照射し、該照射部と非照射部のエビタキシャル結晶成長条件をかえることにより、該照射部と非照射部に於る上記混晶の組成を変化させ

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-157064

④公開日 昭50.(1975) 12, 18

②特願昭 49-65300

②出願日 昭49.(1974) 6.7

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 2126 4A
6603 57 7128 42
6962 57 7128 42
6962 57 7161 41

⑤日本分類

99(5)B15
99(5)A02
99(5)A2
137D531
137D61
12 A25
15 G0

⑥Int. Cl²

H01L 21/203
B01J 17/30
C23C 13/00

る結晶成長法を提供するものである。

分子線エビタキシャル法(以下MBSと呼ぶ)は従来主にⅢ-V族化合物半導体の薄膜結晶成長に用いられており、希望する結晶構成元素の分子線を真空中で予め450℃~650℃に加熱された基板面上に照射させ薄膜結晶を成長させる非平衡状態でのエビタキシャル結晶成長技術である。

半導体デバイス製作上に於ては、これら薄膜の混晶化、及び混晶組成の空間的制御は重要なことであり、このため結晶成長中にこれら混晶構成元素の特定の分子線強度をシャッター又は分子線源温度の変更によって断系列的に行っていた。同様に液相や気相エビタキシャル成長法による混晶組成の空間的制御も基板に接する液相中又はガス中に於る特定元素の濃度又は温度を時間的に増減することにより行われて来た。これら従来技術に於ては、特定元素の濃度又は温度を時間的経過とともに変化させるものであるため、結晶成長の厚み方向(以下Z-方向と呼ぶ)については上記混晶組成を変化させ得たが、結晶の同一面内(以下X

—Y方向と呼ぶ)に於ては同一組成を示すのみであつた。即ち従来技術により成長された結晶は内部では同一組成をもつ結晶面の重ね合わさつたものであり、その空間的組成分布はZ方向のみに変化し、X—Y方向については同一であつた。

本発明の原理はN—V族混晶薄膜のM—B系結晶成長に於て、分子線中の2種以上のV族分子の強度比と結晶中のV族元素組成との比率が基板面上の表面構造によって変化することによって依存する。GaAsのM—B系結晶成長中の表面構造は例えば、USP 3,751,310Kで詳述されている。単純なN—V族化合物例えばGaAsの場合と同様に混晶に於てもⅢ族元素安定化面とV族元素安定化面及びその中間状態が存在し、これら表面構造は主に、(1)Ⅲ族元素とV族元素の分子線強度比及び(2)基板温度に依存する。

GaAs_xP_{1-x}混晶をGaAs、及びGaPを内蔵した分子線源からの分子線を用いて結晶成長させたM—B系の結晶〔J.R.Archer; J.Vac.Sci.Technol. 6 545(1969)〕では分子線中のV族元素

多する。

以下前述した本発明の実施例を図面とともに説明する。

第1図は本発明の分子線選択エビタキシャル結晶成長装置の略々構成図である。

1は全体を約350°Cに加熱して内部に付着する各種ガスを排出し、残留ガス圧10⁻¹⁰ Torrの超高真空にする真空排気装置である。2はエビタキシャル結晶成長のための基板であり、加熱ブロック3に密着し、前記加熱ブロック3の内蔵ヒータ(図示せず)により加熱されるように構成されている。4は前記真空排気装置1の外部から操作できるように構成され複数の試料を交換し、また、試料の位置を設定する試料位置設定装置である。5は試料表面をスベッタし原子的に清浄な試料面を得るイオンスベッタ装置である。6は後述の分子線源7からの分子線量をモニターするとともに残留ガスの分析を行なう4重極子質量分析計である。7a, 7bはそれぞれ結晶の構成元素を内蔵し、それぞれ独自に加熱されて所望の分子線強度

分子As₂とP₂の強度比P_{As2}/P_{P2}と結晶成長された混晶中の組成比x/(1-x)との間に

$$\frac{x}{1-x} = k \frac{P_{As2}}{P_{P2}}, \text{ここに } k = 4.2$$

なる関係があることが示されている。同様の追試実験を行つとこの結晶成長条件で基板面はV族元素で安定化されていることが判明した。更にⅢ族元素Gaの分子線を付加してⅢ族元素で安定化された表面構造を示す状態で成長させた混晶組成とV族分子線強度比との上記比例係数k-値は上記値より減少する。

N—V族化合物半導体混晶のM—B系成長中に基板表面構造がV族元素で安定化されるように基板温度及びⅢ族とV族の分子線強度を定めてエビタキシャル成長させ、ついで基板表面上の指定位置に電子線を照射して指定位置の表面構造をⅢ族元素で安定化された面と交換する。こうして電子線を照射されないV族元素安定化面をもつ部分と電子線照射によりⅢ族元素安定化面をもつ部分とでは混晶の組成比(前記x)の異なつた結晶が成

を得るように構成されたクロスードセン型分子線源である。

8は前記分子線源7a, 7b……を加熱する際に不用な分子を吸着し前記装置1内の真空度の低下を防止する液体窒素カバーである。9は誘電体向電板を内蔵した電子銃9によって発した電子線によって結晶成長時の交換すべき前記基板2の表面の位置を指定する。なお本実施例での電子線照射は基板面2上にほぼ垂直に入射するように構成されている。10は前記基板2の電子線照射部分より発生する2次電子を検出し、電子線照射部の位置確認するための2次電子増倍管である。11は小さい入射角で基板面上に電子線を照射し回折電子により散光面12を光らせ基板2の表面構造を観察するために用いられる高エネルギー電子銃である。

13は前記基板表面2の汚染状態を検出するシリンドリカルミラー型オーージュ電子分光器である。

14は不用時の分子線を遮断するシャッターである。なお電子線制御用電子回路部(図示していないが)

は電子線の偏向及び位置指定のための電圧調整を行ない又、電子線照射部確管用表示装置(即示していないが)は前記電子線偏向信号に同期して表示ブラウン管の電子線を偏向し、前記ブラウン管の電子線強度を前述の2次電子増倍管10の出力信号に応じて調整しながら表示管上の位置と基板面2上の電子線照射部の位置を対応させながら順次制御できるように構成されている。

以上のような構成の装置において今GaAs(001)面上にGaAs、P_{1-x}混晶のエピタキシャル結晶成長の場合について説明する。

第2図に示すように(001)面切断のGaAs基板を[100]及び[010]方向に磨削し長方形の基板を作りダイヤモンドペーストで研磨し、ブroomメタノール系化学液でエッチング後前記第1図で示す試料位置設定装置4に取り付け、前記分子線源7aにGaPを7bにGaAsを、それぞれ内蔵し前述の真空排気装置1を所定の真空状態にし、約10時間加熱脱ガスした後、アルゴンにより基板表面2をスパッタし、前記装置1を超高真空に設

す)と、前述のGaAs、GaPがそれぞれ内蔵された分子線源を同時に用いて4元混晶を作製した。GaAs、GaP及び基板温度条件は前述と同じに保ち、As-分子線源強度を950℃とした。この条件でも表面構造はV族元素安定化面を示した。電子線強度を照射部がⅢ族元素安定化面をもつように調整して結晶成長を行うと、混晶中での照射部のP(りん)濃度は非照射部より多いことが判明した。

以上のように本発明によると1回のエピタキシャル結晶成長だけで3次元[X,Y,Z]の空間的自由度で混晶組成の異った領域が配置された結晶を成長させることができ、従来のフォトリソグラフの技術によりX-Y面内の位置を指定し、指定位置のみ結晶を成長させる方法では必然的に表面に段差が発生するが、本方法では全面に結晶が成長し且つ指定位置の結晶組成が異った選択エピタキシャル結晶成長法が可能であるため、3次元的自由度で半導体デバイスを設計することができ従来にはない新しい電子装置の開発を實現しうるもので

定した。次に基板2を530℃に加熱して表面を熱エッチ処理後、基板2を530℃に保ち前述のカバー8に液体窒素を導入した。つぎにGaAs分子線源を530℃に、GaP用分子線源を500℃にそれぞれ加熱後、シャッター14を開き各々の分子線を基板に照射しエピタキシャル結晶成長を行なった。つぎに第2図に示すように前述の条件でGaとAsの分子線とGaとP₂の分子線を基板2全面に照射しながら3KeVに加速された約径200μmの電子線30を前記電子銃9より基板2の[010]方向に基板面上を破砕状に照射しながら結晶成長を行なった。この結果前記基板2上のエピタキシャル結晶成長層中P(りん)濃度は前記(電子線)照射部22に於て非照射部21より多いことが判明した。

なお実施例では電子線30を定置しながら基板2上に照射したが、基板面上の固定位置を定常的に照射あるいはパルスの的に照射しても同様の結果が得られることは言うまでもない。

次にAsの入った第3の分子線源(7c)を示せ

ある。

4. 図面の簡単な説明

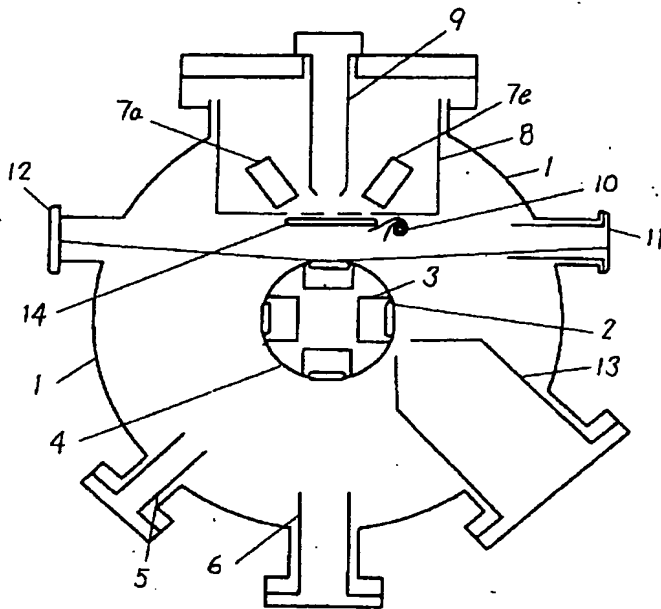
第1図は本発明の一実施例の分子線源装置エピタキシャル結晶成長装置の略構成図である。

第2図は本発明の一実施例である分子線エピタキシャル結晶成長法における基板面の状態を示す拡大図。

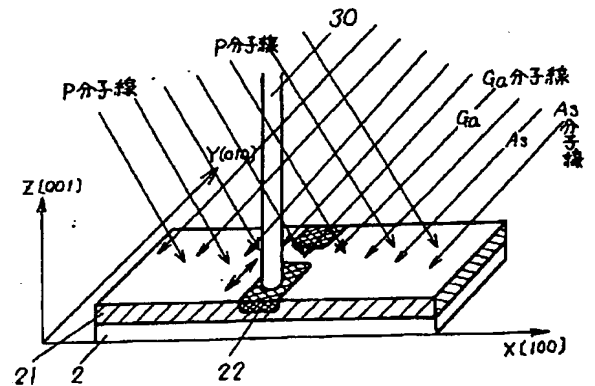
2.....基板、7a,7b.....分子線源、30.....電子線。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図



6 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏名 松 下 正 治

(2) 代理人

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏名 (6152) 弁理士 栗 野 重 孝

手続補正書

昭和50年5月27日

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和49年特許願第55300号

2 発明の名称

分子線エピタキシャル結晶成長法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 大阪府門真市大字門真1006番地
名称 (582) 松下電器産業株式会社
代表者 松 下 正 治

4 代理人

〒571
住所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

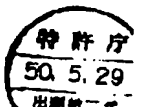
氏名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男

(連絡先 電話06-453-3111 特許分室)

5 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

(2) 図 面



6. 修正の内容

(1) 明細書1ページ14行目の「本発明は」から同10ページ1行目の「ある。」までをつぎのとおり修正します。

「本発明はⅢ-V族化合物半導体混晶のエピタキシャル結晶成長に於て、前記混晶構成元素の分子線を真空中で予め一定加熱された結晶性基板面に照射せしめるとともに、前記基板面上の指定位置に電子線を照射し、該照射部と非照射部のエピタキシャル結晶成長条件を変えることにより、該照射部と非照射部に於る上記混晶の組成を変化させる選択エピタキシャル結晶成長法を提供するものである。

分子線エピタキシャル法（以下MBEと呼ぶ）は従来主にⅢ-V族化合物半導体の薄膜結晶成長に用いられており、希望する結晶構成元素の分子線を真空中で予め加熱された基板に照射させ薄膜結晶を成長させる非平衡状態でのエピタキシャル結晶成長技術である。

まず、MBEの従来技術をその典型例である

ル成長法による混晶組成の空間的制御も基板に接する側液中又はガス中における特定元素の濃度又は結晶成長温度を時間的に増減することにより行われて来た。これら従来技術に於ては、特定元素の濃度又は温度を時間的に経過とともに変化させるものであるため、結晶成長の厚み方向（以下Z方向と呼ぶ）については上記混晶組成を変化させ得たが、結晶の同一面内（以下X-Y方向と呼ぶ）に於ては同一組成を示すのみであった。すなわち従来技術により成長された結晶は面内では同一組成をもつ結晶面の重ね合わさったものであり、その空間的混晶組成分布はZ方向のみに変化し、X-Y方向については同一であった。

本発明はⅢ-V族混晶薄膜のMBE結晶成長に於て、分子線中の2種以上のV族分子線強度比と結晶中のV族元素組成との比率が基板面上の表面構造によって変化することにもとづく。

GaAsのMBE結晶成長中の表面構造は例えば、USP3,751,310に詳述されている。単純なⅢ-V族化合物例えばGaAsの場合と同様に混晶に

GaAsを例にして説明する。MBEは前述のように非平衡状態でのエピタキシャルであるため、平衡状態で結晶成長を行う液相や気相エピタキシャルと異なり、結晶の成長速度は基板温度に直接依存せず、基板への付着係数がほぼ1のGaの蒸発速度で決定される。更に基板温度が850℃以下では基板からのGa及びAsの蒸発速度は等しい（コンダルーセント・エベポレーション）ため、基板表面に分子線として到達するGaやAsそれぞれの等価蒸気圧が設定された基板温度における前記基板からの蒸発速度より決定される蒸気圧に比べて十分大きい場合、基板表面からの蒸発による結晶成長速度への影響も無視される。実用上エピタキシャル可能な基板温度範囲は450℃～850℃である。

半導体デバイス製作上においては、これら薄膜の混晶化、および混晶組成の空間的制御は重要なことである。このためMBEでは結晶成長中にこれら混晶構成元素の特定の分子線強度の制御をシャッター又は分子線源強度の変更によって体系的に行っていた。同様に液相や気相エピタキシャル

於てもⅢ族元素安定化面とV族元素安定化面及びその中間状態が存在し、これら表面構造は主に、(1)Ⅲ族元素とV族元素の分子線強度比及び(2)基板温度に依存する。

GaAs_{1-x}P_x混晶をGaAs、及びGaPを内蔵した分子線源からの分子線を用いて結晶成長させたMBEの結果〔J.R.Arthur: J.Vac.Soc.Technol. 6 545(1969)〕では分子線中のV族元素分子As₂とP₂の強度比P_{As₂}/P_{P₂}と結晶成長された混晶中の組成比x/(1-x)との間に

$$\frac{x}{1-x} = k \frac{P_{As_2}}{P_{P_2}}, \text{ ここに } k = 4.2$$

なる関係があることが示されている。同様の連続実験を行うとこの結晶成長条件で基板面はV族元素で安定化されていることが判明した。更にⅢ族元素Gaの分子線を付加してⅢ族元素で安定化された表面構造を示す状態で成長させた混晶組成とV族分子線強度比との上記比例係数kの値は上記値より減少する。

そこで、本発明は基板面内（X-Y面内）全域

にほぼ均一速度で結晶を成長させ、かつX-Y面内において導電形の異なった任意の領域を形成するとともに〔XYZ〕の三次元的構造を有する結晶成長を可能にするものである。

すなわち、本発明の方法はⅢ-V族化合物半導体混晶のM B系成長中に基板表面構造がV族元素で安定化されるように基板温度及びⅢ族とV族の分子線強度を定めてエピタキシャル成長させ、ついで基板表面上の指定位置に電子線を照射して指定位置の表面構造をⅢ族元素で安定化された面に交換する。こうして電子線を照射されないV族元素安定化面をもつ部分と電子線照射によりⅢ族元素安定化面をもつ部分とでは混晶の組成比(前記E)の異なった結晶が成長する。

以下前述した本発明の実施例を図面とともに説明する。

第1図は本発明の分子線選択エピタキシャル結晶成長装置の略々構成図である。

1は全体を約250℃に加熱して内腔に付着する各種ガスを排出し、残留ガス圧 10^{-10} Torrの超高真

空を照射する。なお本実施例での電子線照射は基板面2上にほぼ垂直に入射するように構成されている。10は前記基板2の電子線照射部分より発生する2次電子を検出し、電子線照射部の位置を監視するための2次電子増倍管である。11は小さい入射角で基板面上に電子線を照射し回折電子により受光面12を光らせ基板2の表面構造を観察するために用いられる高エネルギー電子銃である。

13は前記基板表面2の汚染状態を検査するシリンドリカルミラー型オーシュ電子分光器である。14は不用時の分子線を遮断するシャッターである。なお電子線制御用電子回路部(図示していないが)は電子線の偏向および位置指定のための輝度制御を行ない、又、電子線照射部監視用表示装置(図示していないが)は前記電子線偏向信号に同期して表示ブラウン管の電子線を偏向し、前記ブラウン管の電子線強度を前述の2次電子増倍管10の出力信号に応じて変換しながら表示管上の位置と基板面2上の電子線照射部の位置を対応させることができるように構成されている。

空にする真空排気装置である。2(2a, 2b, 2c, 2d)はエピタキシャル結晶成長のための基板であり、加熱ブロック3に密着し、前記加熱ブロック3の内蔵ヒータ(図示せず)により加熱されるように構成されている。4は前記真空排気装置1の外部から操作できるように構成され複数の試料を交換し、また、試料の位置を設定する試料位置設定装置である。5は試料表面をスベッタし原子的に清浄な試料面を得るイオンスベッタ装置である。6は前述の分子線源7からの分子線量をモニターするとともに残留ガスの分析を行なう4重極子質量分析計である。7a, 7bはそれぞれ結晶の構成元素を内蔵し、それぞれ独立に加熱されて所望の分子線強度を得るように構成されたターモドセンセル型分子線源である。

8は前記分子線源7a, 7b……を加熱する際に不用な分子を吸着し前記装置1内の真空度の低下を防止する液体窒素カバーである。9は静電偏向電極を内蔵した電子銃でこれより発した電子線によって結晶成長中に前記基板2の表面の指定位

以上のような構成の装置において、今GaAs(001)面上にGaAs₂P_{1-x}混晶のエピタキシャル結晶成長の場合について説明する。

第2図に示すように(001)面切斷のGaAs基板を〔110〕および〔 $\bar{1}$ 10〕方向に磨削し長方形の基板を作りダイヤモンドペーストで研磨し、ブロムメタノール系化学液でエッチング後前記第1図で示す試料位置設定装置4に取り付けた。前記分子線源7aにGaPを7bにGaAsを、それぞれ内蔵し前述の真空排気装置1を約10時間加熱脱ガスした後、前記装置1を超高真空 10^{-10} mmHgに設定した。再び基板2を530℃に加熱して表面を熱エッチ処理後イオンスベッタ装置5により基板表面をイオンエッチし、オーシュ分光器13により基板2の表面が原子的に清浄な面であることを確認した。基板2を530℃に保ち前述のカバー8に液体窒素を導入した。つきにGaAs分子線源を530℃、GaP用分子線源を800℃にそれぞれ加熱後、シャッター14を開き各々の分子線を基板2に照射し全面均一なエピタキシャル結晶成長層20

を得た。

つぎに第2図に示すように前述の条件でGaとAsの分子線とGaとPの分子線を基板2全面に照射しながら3 KeVに加速された径約200 μm の電子線30を前記電子銃9より結晶成長面の(110)方向に放射状に照射しながら選択結晶成長を行なった。この結果前記基板2上のエピタキシャル結晶成長層中P(りん)濃度は前記(電子線)照射部22において非照射部21より多いことが判明した。

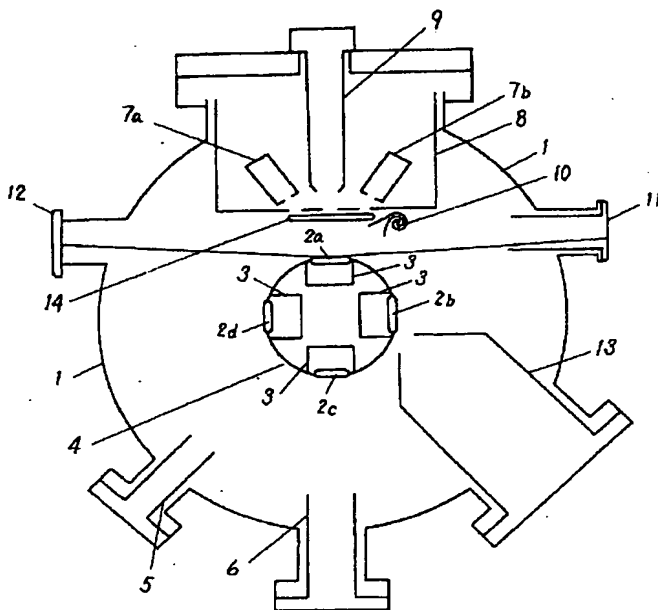
なお実施例では電子線30を走査しながら基板2上に照射したが、複数の電子線を用いて基板面上の固定位置を定常的に照射あるいはパルス的に照射しても同様の結果が得られることは言うまでもない。

次にAsの入った第3の分子線源(7c、図示せず)と、前述のGaAs、GaPがそれぞれ内蔵された分子線源を同時に用いて4元結晶を作製した。GaAs、GaPをそれぞれ内蔵する分子線源7b、7aおよび基板温度条件は前述と同じに保ち、As分

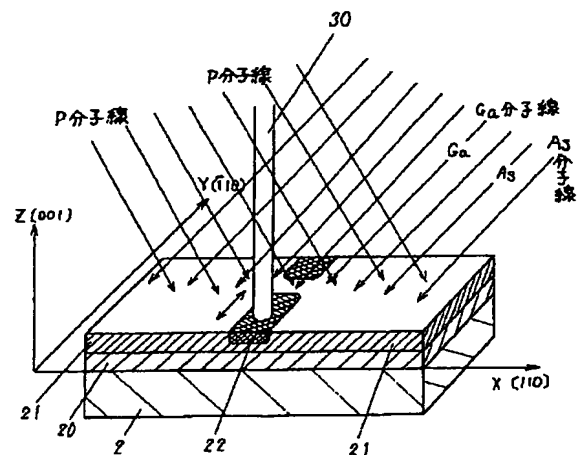
子線源温度を950℃とした。この条件でも表面構造はV族元素安定化面を示した。電子線強度を照射部がⅤ族元素安定化面をもつように調整して結晶成長を行くと、結晶中での照射部のP(りん)濃度は非照射部より多いことが判明した。

以上のように本発明によると1回の連続したエピタキシャル結晶成長だけで3次元(XYZ)の空間的自由度で混晶組成の異なった領域が配置された結晶を成長させることができる。従来のフォトリソグラフの技術によりX-Y面内の位置を指定し、指定位置のみ結晶を成長させる方法では必然的に表面に段差が発生するが、本方法では全面に結晶が成長しかつ指定位置の結晶組成が異なった選択エピタキシャル結晶成長が可能であるため任意の位置を指定した任意厚さの選択エピタキシャル層を多層に積層でき、3次元的自由度で半導体デバイスを設計することが可能となり、従来にない新しい電子装置の開発を実現しうるものである。」
 図 添付図面第1、2図を別紙のとおり補正します。

第 1 図



第 2 図



特許法第17条の2による補正の掲載

昭和 49 年特許願第 65300 号(特開昭
50-147014 号 昭和 50 年 12 月 19 日
発行公開特許公報 50-14711 号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

庁内整理番号	日本分類
6603 57	990814
6962 57	9941A02
6962 57	9941A2
2156 4A	137D531
7128 42	137D61
7128 42	12 A24
7161 41	14 40

手続補正書

昭和 53 年 3 月 8 日

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和 49 年 特 許 願 第 65300 号

2 発明の名称

分子線エピタキシャル結晶成長法

3 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
名 称 (582) 松下電器産業株式会社
代 表 者 山 下 俊 彦

4 代 理 人 〒 571

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男
(ほか 1 名)

[連絡先 電話(東京)437-1121 特許分室]



5 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 昭和 50 年 5 月 27 日付手続補正書の 6 ページ 19 行目の「より減少する。」を「から変化
する。」に補正します。
- (2) 同補正書 6 ページ 2 行目の「導電形」を「混
晶組成」に補正します。
- (3) 同補正書 10 ページ 9 行目の「より多いこと」
を「より少ないこと」に補正します。
- (4) 同補正書 11 ページ 5 行目の「より多いこと」
を「より少ないこと」に補正します。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.